

Patent Number(s): JP61012952-A

Title: Adhesive-treated polyester cord for rubber reinforcement - comprises PET cord, twisted and treated with adhesive

Patent Assignee(s): TOYOBO PETCORD KK (TOYM)

Derwent Prim. Accn. No.: 1986-059899

Abstract: Cord is made of polyester fibre consisting of PET, has at least 5 twists per 10 cm. and is treated with adhesive.

Non-adhesive treated parts of fibres have a density below 1.397 g/cm³ and a limiting viscosity of at least 0.75.

When the cord is untwisted into yarns having less than 2 twists per 10 cm, the yarn has the following properties:

(1) tensile strength at least 7.0 g/d; (2) non-crystal absorption peak temp. on mechanical loss tangent delta/temp. curve measured at 110 HZ: 148-154 deg.C.; and (3) dry heat shrinkage factor (SHD, %) after heat treatment at 150 deg.C for 30 mins. in non-stretched state and elongation under load of 4.5 g/d (E4.5, %) satisfying equations (I) - (III).

ADVANTAGE - Polyester cord has improved chemical stability under heat and is useful for reinforcement of rubber for large-sized tyres e.g. for trucks and buses

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-12952

⑬ Int.Cl.⁴ 織別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)1月21日
 D 02 G 3/48 7107-4L
 B 29 D 30/40 8117-4F
 D 06 M 15/00 6768-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 ゴム補強用の接着剤処理ポリエステルコード

⑯ 特 願 昭59-129487

⑰ 出 願 昭59(1984)6月22日

⑱ 発 明 者 矢 吹 和 之 大津市堅田2丁目1番C-201号
 ⑱ 発 明 者 沢 田 周 三 敦賀市東洋町4番28の101号
 ⑱ 発 明 者 山 本 輝 男 敦賀市鞠山93の5番地
 ⑱ 発 明 者 松 本 龍 平 敦賀市東洋町9番3の406号
 ⑰ 出 願 人 東洋紡ベツトコード株 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 式会社

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム補強用の接着剤処理ポリエステルコード

2. 特許請求の範囲

ポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル繊維からなり、10mm当り5回以上の撚りを付与され、ゴムとの接着剤処理を施されたゴム補強用コードであって、接着剤が付与されていない繊維部分が次のⅰ)およびⅱ)の特性を示し、

ⅰ) 密度 1.397 g/d 以下

ⅱ) 極限粘度 0.75 以上

該コードを解撚して10mm当り2回以下の撚りのヤーンとした場合、そのヤーンが次のⅲ)、ⅳ)およびⅴ)の特性を示すことを特徴とするゴム補強用の接着剤処理ポリエステルコード。

ⅲ) 引張り強度 7.0 g/d 以上

ⅳ) 110HZ で測定した力学的損失正接(tan δ)

—温度曲線に現われる非晶吸収ピーク温度(Tα)が148℃以上、154℃以下。

ⅴ) 150℃で30分間、無張力下に熱処理した

ときの乾熱収縮率(Shd)と4.5 g/d

荷重時伸度(E_{4.5})が下記式を満足する。

$$13.3 \times E_{4.5}^{-0.18} \leq \text{Shd} \leq 20.2 \times E_{4.5}^{-0.08}$$

$$E_{4.5} \leq 7.0$$

$$\text{Shd} \leq 6.0$$

3. 発明の詳細な説明

本発明は化学安定性に優れたゴム補強用の接着剤処理ポリエステルコードに関するものである。

ポリエチレンテレフタレートタイヤコードに代表されるポリエステル高強力糸は、物性面でのバランスに優れた産業資材用有機繊維であり、例えば近年乗用車用タイヤのカーカス用素材としての地位を不動のものとしている。

しかしながら、現在のポリエチレンテレフタレートコードは、タイヤゴム中での熱時化学安定性に難点があり、原料費が今後他素材に対し有利になると予測されていることや、物性のうち、特に価格当りの初期モジュラスおよび強力が他素材に比し優位にあるにもかかわらず、ゴム中で熱時化

学安定性が強く要求される用途、例えばトラックタイヤやバスタイヤあるいはサイズの大きいバイアス・ライト・トラックタイヤ等の補強材としては一般的には不適当であるとされてきた。従って、今だにライトトラック以上のバイアスタイヤにおいてはほとんどナイロンコードが使用されている。

ところが近年モータリゼーションの発達に伴って、タイヤに対するユーザの要求が一段と厳しくなり、従来品ではユーザに充分なる満足を与え得なくなってきた。例えばバイアスライトトラックタイヤであっても、操縦安定性の向上や、騒音の低減、さらにフラットスポット性の改善などが要求されるようになってきた。かかる要求に対してはタイヤコード素材のモジュラスの向上が有効であることは良く知られており、ナイロンコードに代えてポリエステルコードの採用が望まれるところである。そしてポリエステルコード採用のためには、前記のゴム中での熱時化学安定性の改良が不可欠となる。つまり、ライト・トラック以上のサイズのバイアスタイヤにおいては、走行時にタ

イヤが発熱しタイヤ内部温度が140℃以上に上昇する場合があります、従来のポリエステルタイヤコードはかかる高温ではゴム中のアミンや水分により容易に解重合反応が起こり、急速に繊維が強度を失なうのであるが、大型タイヤ用のポリエステルコードとしてこの問題の解決を避けて通ることはできない。

このゴム中での化学安定性がポリエステル繊維の問題点であることは以前から認識されており、古くは1959年にW.W. Danielsらにより末端カルボキシル基量を15当量/10⁶g以下にすることにより化学安定性を向上させることが提案されている(特公昭37-5821号公報)。又、その後もポリエステル繊維の末端カルボキシル基量を低下させる具体的方法が数多く提案されてきた(例えばUSP 3975329号や特開昭55-116816号公報)。しかしながら、末端カルボキシル基を単に減少させるのみでは、タイヤ中でのポリエステル繊維の化学安定性が充分でないことは、比較的大きいサイズのライト・トラック・バイアスタイヤ

にポリエステル繊維がいまだに使用されていないという事実によって証明されている。又これは、ポリエステルの解重合のメカニズムを考えてもカルボキシル基末端を封鎖するだけではゴム中での化学安定性は充分改良できないことがわかる。すなわち、ゴム中でのポリエステルの解重合は加水分解反応であり、カルボキシル基末端は単に酸性触媒の役割を果たすだけである。一方、ゴム中には加硫促進剤や劣化防止剤として種々のアミンが添加されており、かかるアミン系添加剤は、ポリエステル中に拡散して、ポリエステルの加水分解の塩基性触媒として作用する。ポリエステルの加水分解の触媒として塩基性触媒は酸性触媒に比し著しく活性が高いことは良く知られた事実である。従って、反応機構を考えてもポリエステル繊維のゴム中の化学安定性を向上させる目的で末端カルボキシル基量を低下させることはさほど有効でないことが理解できる。

一方、ポリエステル繊維の表面あるいは繊維周辺の被補強ゴム中に、イソシアネート系化合物の

ようなアミン吸収剤とか酸化カルシウムのような吸湿剤を存在させてゴム中のアミンや水分による攻撃を防ぎポリエステルの高温時劣化を防止しようとする試みもいくつかなされているが、いずれもポリエステル自体の化学安定性を本質的に改良するものではなく、またそれぞれポリエステル繊維の他の性能を悪化させたり、ゴム加工工程で問題を生じたりデメリットがあり、工業的に本格採用されるに到っていない。

以上のようにポリエステル繊維のゴム中での化学安定性の向上は古くより研究されてきたにもかかわらず現在に到るまでその解決方法が発見されるに到っていない。一方、市場要求は今まで以上にポリエステル繊維にゴム中での化学安定性を求めていることは先に述べた通りである。

以上のような背景のもとに本発明者らは、ポリエステル繊維のゴム中での化学安定性について基本的な検討を加えた結果、以下の結論を得た。

ポリエステルのゴム中の劣化はアミン触媒の存在下で発生する加水分解である。この場合アミン

触媒は、ゴム中の加硫促進剤又は老化防止剤等の添加剤に由来するアミンであり、ポリエステル繊維内部へ熱拡散したものをいう。ところがアミンは極性が高く非極性のポリエステルに対しては水分子に比較すると拡散は決して容易ではない。従ってポリエステルの非晶部の分子鎖の拘束力を一定の水準以上に高め、分子鎖の運動性(モビリティ)を低下させることにより、アミンのポリエステル中への拡散は充分に抑制し得る。その結果、ゴム中でのポリエステルの劣化は顕著に防止できる。

本発明者らは、以上のような劣化機構の解明に基づき、さらに鋭意検討の結果、ゴム中での熱時化学安定性が顕著に改善されると同時に、熱寸法安定性の勝れたゴム補強用ポリエステルコードを発明するに至った。すなわち本発明のポリエステルコードは、ポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル繊維からなり、10mm当り5回以上の撚りを付与され、ゴムとの接着剤処理を施されたゴム補強用コードであって、接着剤が

付与されていない繊維部分が次のI)およびII)の特性を示し、

I) 密度 1.397 g/d 以下

II) 極限粘度 0.75 以上

該コードを解撚して10mm当り2回以下の撚りのヤーンとした場合、そのヤーンが次のIII)、IV)およびV)の特性を示すことを特徴とするゴム補強用の接着剤処理ポリエステルコードである。

III) 引張り強度 7.0 g/d 以上

IV) 110HZで測定した力学的損失正接($\tan \delta$)
—温度曲線に現われる非晶吸収ピーク温度(T_a)が148℃以上、154℃以下。

V) 150℃で30分間無張力下に熱処理したときの乾熱収縮率 δ (SHD)と4.5 g/d荷重時伸度 δ ($E_{4.5}$)が下記式を満足する。

$$13.3 \times E_{4.5}^{-0.75} \leq \text{SHD} \leq 20.2 \times E_{4.5}^{-0.55}$$

$$E_{4.5} \leq 7.0$$

$$\text{SHD} \leq 6.0$$

本発明の処理コードは220℃以下の熱処理(ディップ工程)温度で処理されている為、接着剤が

付与されていない繊維部分は密度は1.397 g/d 以下である。密度がこれ以上の数値を示すとゴム中での化学安定性が著しく低下する。本発明の処理コードはゴム補強用繊維であるため優れた耐疲労性が要求される。その為繊維は少なくとも構成単位の95モル%以上がポリエチレンテレフタレート単位からなり、該繊維の極限粘度(フェノール/テトラクロロエタン=6/4, 30℃で測定。以下同じ)は0.75以上である必要がある。極限粘度が0.75未満であると、平均重合度が134以下となり耐疲労性が顕著に低下し始める。

当然の事ながら、処理コードのモジュラスと熱収縮率の関係は、極めて重要であり、材料設計の際の基本仕様となるものである。ところが一般にゴム補強繊維はその用途・目的に応じてコード構成ならびに撚り数を変更されるので力学特性を一般化し規定する事は困難であった。しかしながら本発明者らは注意深く処理コードを解撚し、残撚り数が10mm当り2回以下のヤーンに解撚することにより力学的性質が把握し得ること、ならびに

該解撚ヤーンのモジュラスと熱収縮率が特定の範囲に有る場合に限り本発明の効果が顕著である事を見い出した。該解撚ヤーンの応力-歪曲線の一例を第1図に示す。該解撚ヤーンはコードとして撚糸されかつ又熱処理を受けている為、該解撚ヤーンにはクリンプが発現している。従って第1図に見られるように応力歪曲線の初期にクリンプ部の応力歪曲線が現われるので初期モジュラス部に引いた補助線が横軸と交わる点を持って応力-歪曲線の出発点と看做して測定を行う必要がある。

本発明コードの解撚ヤーンの強力は少なく共7.0 g/dが必要であり、さらに150℃で30分間無張力下に熱処理したときの乾熱収縮率(SHD; 測定法は後述)と4.5 g/d荷重時伸度($E_{4.5}$)が下記式を満足する。

$$13.3 \times E_{4.5}^{-0.75} \leq \text{SHD} \leq 20.2 \times E_{4.5}^{-0.55}$$

$$E_{4.5} \leq 7.0$$

$$\text{SHD} \leq 6.0$$

第2図は本発明の処理コードの解撚ヤーンの間伸度とSHDの関係を示すもので、ハッチング

の部分が発明の範囲であり、かかる範囲にある本発明の処理コードは、熱寸法安定性が良好であると同時にゴム中での化学安定性が著しく改善される。ここでPOY(高配向非晶繊維又は部分配向糸ともいう)を延伸した繊維の場合であっても、 $1.33 \times E_{4.0}^{-0.75} > \text{SHD}$ となる場合はディップ工程の熱処理温度が220℃を超えて高い事を示し、化学安定性が極めて悪い。逆に $20.2 \times E_{4.0}^{-0.48} < \text{SHD}$ となると寸法安定性とモジュラスの関係がゴム補強用繊維としては市場に受け入れられなくなる。 $E_{4.0} > 7.0$ ではモジュラスがポリエステルを用いる意味を失うし、 $\text{SHD} > 6.0$ では熱収縮率が高すぎゴムコンポジットの形態安定性に問題が発生する。

従って第2図のハッチングで示した範囲の、POYを延伸した繊維でない寸法安定性とモジュラスの特性を満足しながらゴム中の化学安定性を顕著に改良することはできない。

次に、解熱ヤーンのディップ処理工程での熱処理温度と110 Hzで測定した、力学的損失正接(

$\tan \delta$)の温度分布に現われる非晶吸収ピーク温度(T_a)との関係を第3図に示す。第3図から明らかのように T_a の値は、熱処理温度(ディップ温度)に依存することがわかる。第3図においてAはPOYを延伸した繊維の場合であり、Dは通常の無配向に近い未延伸糸を延伸した繊維の場合である。両繊維はその製法の違いから微細構造差が有り両サンプル間の非晶分子鎖の運動性をただちに T_a のみで随断することはできないが、少なくとも同一サンプルの熱処理による非晶分子鎖の運動性については T_a をメジャーとし得る。熱処理温度が220℃を超えると T_a が急激に低下している事が認められ、非晶分子鎖の運動性とゴム中でのポリエステルの化学安定性が著しく良い対応を示していることが認められる。熱処理による非晶分子鎖の運動性の向上は、熱処理による結晶の完全度が向上(結晶構造の完全度の向上と結晶サイズの上昇)することにより、不完全性が非晶部へ蓄積される結果生ずると考えられる。

又POYを延伸した繊維の場合には無配向に近

い未延伸糸を延伸した繊維に比し T_a が約10℃程度低い為 T_a がPOYを経由したか否かの判定に用いる事ができると同時に良好な化学安定性を示す範囲をも示すので、本発明の解熱ヤーンの T_a は148℃から154℃の間でなければならない。

次に本発明の処理コードの製造方法について説明する。本発明におけるポリエステル繊維は用途がゴム補強用であるので、良好な耐疲労性と高強力を得るため、少なくとも構成単位の95モル%以上がエチレンテフタレート単位からなり、該ポリエステルの極限粘度(フェノール/テトラクロルエタン中、30℃で測定。以下同じ)は0.75以上であることが必要である。

該ポリエステルを溶解状態で紡糸口金より押し出し、固化フィラメントの複屈折が0.020~0.050の範囲に入るように冷却引取りを行う。そのためには固化点でのフィラメント張力が $1.5 \times 10^7 \text{ dyne/cm}$ から $7.5 \times 10^7 \text{ dyne/cm}$ 、さらに好ましくは $2.0 \times 10^7 \text{ dyne/cm}$ から $5.0 \times 10^7 \text{ dyne/cm}$ となる引取り速度で該フィラメントを冷却固化せしめる。

この時、本発明者らがすでに提案した、比較的高温度の冷却風(50℃~60℃)を用いること(特開昭58-98419号公報)は、本発明の目的の爲には特に好ましい。

かかる固化糸条を巻き取った後、あるいは巻き取ることなく直ちに2.0から3.0の倍率で延伸し、7.5 g/d以上のヤーン強度を与える。かくして得られたポリエステル高強力糸は本質的に熱寸法安定性の良好な繊維である。なお該繊維がゴムとの接着性改善のために紡糸延伸時もしくは延伸後に、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物やイソシアネート基を有する化合物で処理され所謂表面活性化処理を施されることを、本発明は妨げない。

該ポリエステル延伸糸を、ゴム用の補強材とするため、後工程での取扱いを容易にし、製品の耐疲労性を向上させる目的で、5回/10cm以上の撚りを付与してコードとなす。もちろん撚数およびコード構成は用途・目的により適宜変更されることはいうまでもない。

かくして得られたコードに、ゴムとの接着性を付与するため所謂ディップ処理を施す。該処理液は、(A)エポキシ樹脂の水分散液、(B)ブロックダイソシアネートの水分散液、(C)ポリエステル繊維に対するキャリアーを含む処理液、および(D)レゾルシンホルムアルデヒド樹脂—ゴムラテックス混合液、の組合せもしくは単独で、1段又は2段以上の多段処理により、該ポリエステルコードに処理を施す。

本発明方法においてコードのゴムに対する接着性をなるべく高く保つためには、上記のような処理液の少なくとも一部が(A)のエポキシ樹脂の水分散液であることが好ましい。

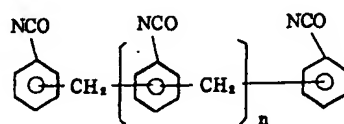
処理液(A)のエポキシ樹脂の例としては、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコール、ヘキサントリオール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、3-メチルペンタントリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール類とエピクロヒドリンの如きハロヒドリンとの反応生成物、

レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルメタン、4,4'-ビヒドロキシフェニル等の芳香族多価アルコール類とエピクロヒドリンの如きハロヒドリンとの反応生成物、ノボラック型フェノール樹脂、ノボラック型クレゾール樹脂、ノボラック型レゾルシン樹脂等のノボラック型フェノール樹脂系樹脂とエピクロヒドリンの如きハロヒドリンとの反応生成物、ジグリシルエーテル、ビニルシクロヘキサジエポキシサイド、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサカルボキシレート等の過酢酸で不飽和結合部を酸化して得られるエポキシ化合物等が挙げられる。

処理液(B)のブロックダイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ビトリレンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ

イソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、アルキルベンゼンジイソシアネート、1-クロルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、シクロヘキシルメタン-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1-ニトロベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-アルコキシベンゼン-2,4-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,2-ジイソシアネート、3,3'-ジクロル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニレンジイソシアネート、2-クロルトリメチレンジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、エチリデンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソフオロンジイソシアネート等のジイソシアネート類、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジフェニルメタントリ

イソシアネート、ブタン-1,2,2-トリイソシアネート、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート3量付加体、2,4,4'-ジフェニルエーテルトリイソシアネート等のトリイソシアネート類、一般式

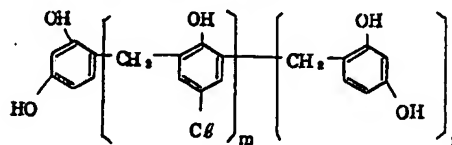


で表わされ $n = 0, 1, 2, 3, 4$ などの混合体であるポリメチレンポリフェニルイソシアネート等の多官能イソシアネート類、等のポリイソシアネート化合物の1種または2種以上と、例えばフェノール、チオフェノール、クレゾール、レゾルシン等のフェノール類、メーブタノール、メーペンタノール、メーブタンチオール等の第3級アルコール類、ジフェニルアミン、ジフェニルナフチルアミン、キシリジン等の芳香族アミン類、エチレンジイミン、プロピレンジイミン等のエチレンジイミン類、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のイミド類、アセト酢酸エステル、アセチルアセトン、マロン

酸ジエステル等の活性メチレン化合物、2-メルカプトベンゾチアゾール、1-メルカプトベンゾチアゾール等のメルカプタン類、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピオラクタム等のラクタム類、尿素、ジエチレン尿素、チオ尿素等の尿素類、アセトキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、メチルエチルケトンオキシム等のオキシム類、カルバゾール、フェノールナフチルアミン、N-フェニルキシリジン等のシアリール化合物類、重亜硫酸類、ホウ酸類、α-ピロリドン等のイソシアネートブロック化剤の1種または2種以上とを公知の方法で反応させて得られるものである。

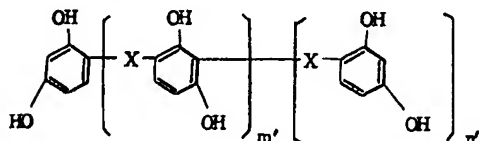
処理液(D)のキャリアーの具体的な例としては、安息香酸、安息香酸メチル、安息香酸プロピル、m-ニトロ安息香酸等の安息香酸誘導体類、サリチル酸、サリチル酸メチル、p-ブロムサリチル酸フェニル等のサリチル酸誘導体類、フタル酸、フタル酸エチル等のフタル酸誘導体、アセトフェノン、プロピオフェノン、p-クロルフェノール、

p-ニトロフェノール、o-フェニルフェノール、2,4,6-トリブロムフェノール、m-クレゾール、レゾルシン等のフェノール誘導体類、アニソール、p-ブロムアニソール等の芳香族エーテル類、モノクロルベンゼン、p-ジクロルベンゼン、1,3,5-トリクロルベンゼン、p-ジブロムベンゼン等のハロゲン化ベンゼン類、メチルナフタレン、α-ブロムナフタレン等のナフタレン誘導体類、ジフェニルジクロルメタン、トリフェノールクロルメタン、トリフェニルカルビノール等のジおよびトリフェニルメタン誘導体、ジフェニル、4,4'-ジオキシジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニル等のジフェニル誘導体類、リン酸トリクレシル、アリール(3-ヒドロキシフェニル)-エーテルおよびその重合体、一般式



(ただし、m, nは0または正の整数で、mの平

均は1, nの平均は1である)で表わされるレゾルシンとp-クロルフェノールとホルムアルデヒドとの反応生成物、一般式



(ただしm', n'は0または正の整数、Xは-CH₂-基、-O-基または-Sx-基である。)で表わされるレゾルシン誘導体等が挙げられる。

これらの所謂キャリアーは一般に高温時ポリエステル繊維内部に拡散して接着効果あるいは接着助剤効果をもたらすと考えられるので拡散系接着剤とも称せられる。

処理液(D)は通常RFL液と呼ばれ、レゾルシンとホルマリンとを酸またはアルカリ触媒下で反応させて得られる初期縮合物とステレン-ブタジエンコポリマーラテックス、カルボキシル基含有ステレン-ブタジエンコポリマーラテックス、ステレン-ブタジエン-ビニルピリジンターポリマー

ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマーラテックス、ポリクロロブレンラテックス、ポリブタンジエンラテックス、天然ゴムラテックス等のラテックスの1種または2種以上との混合水性液である。

接着剤処理工程における最高熱履歴温度の規定は本発明における最も重要な構成要件である。

本発明者らの検討結果によれば、ポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステル繊維をゴムコンポジットとして用いる場合、非晶分子鎖の分子運動性ひいてはゴム中での化学安定性を決定するのは接着剤処理(ディップ)工程の熱処理温度である。熱処理温度は220℃以下でなければならない。好適には210℃以下170℃以上である。該処理温度が極めて重要であることを第4図により説明する。

第4図は本発明によるポリエステル処理コードをゴムコンポジットとし、該コンポジットを170℃で3時間加熱した後ゴムコンポジットから該処理コードを取り出し、残存強度を測定した結果を、

熱処理温度に対しプロットしたものである。

この図から明らかなように、熱処理温度は、ポリエステル中の化学安定性に支配的な因子である。本発明者らの経験によればゴム組成にかんずくアミン種および量によってポリエステルのゴム中での劣化速度は大きく変化するが、実際に供されているゴム組成においては、ゴムコンポジット加熱170℃、3時間で従来のポリエステルの処理コードは20～40%の残存強度を示すのが普通である。従って本発明の処理コードの残存強度は極めて驚異的な数値であることが当業者には明らかであろう。

なお、本発明における極限粘度、 T_g およびSHDの測定法は下記のとおりである。

〔極限粘度の測定法〕

フェノール：テトラクロルエタン＝3：2の混合溶媒中30℃で測定した。

〔力学的損失正接の温度分布の測定法〕

東洋ボールドワイン社製レオバイブロンDDVⅡを用いてサンプル長4cm、昇温速度1℃/分、空

気中で昇温しながら力学的損失正接($\tan \delta$)を測定し、その温度分布を求めた時、現われる非晶吸収ピークの温度を T_g とした。

〔解弛ヤーンの150℃における熱収縮率SHDの測定法〕

解弛後発現しているクリンプを除くため0.5g/dの荷重下に熱収縮前試料長(l)を測定し、荷重を除き150℃の空気浴中で30分間自由収縮せしめ、しかる後0.5g/dの荷重下に熱収縮後試料長(l')測定し下記式により熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率} = \frac{l - l'}{l} \times 100 (\%)$$

〔密度の測定法〕

四塩化炭素-nヘプタン系の密度勾配管を用いて30℃で測定した。

次に実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

極限粘度1.0、ジエチレングリコール含量1.0モル%、カルボキシル基含量10当量/10³gのポリエチレンテレフタレート、表-1に示すA、B

C、D4通りの条件で熔融紡糸延伸した。紡出糸平均複屈折から明らかなように、A、B、Cは所謂POYを延伸したケースであり、Dは通常の未延伸糸(ほとんど無配向アモルファスに近い)を延伸したケースで本発明の範囲外の比較例である。

かくして得られた1000Dの延伸糸をそれぞれ撚数49×49(回/10cm)の双糸コードとなし、レゾルシンとp-クロルフェノールとホルムアルデヒドとの反応生成物であるバルナックス社のValcabond E(旧名Pexul:ICI社商品名)を含むRFL液で処理した。処理液組成を表-2に示す。処理条件は表-3に示すとおりであり、熱処理温度を各コードについて数段階に変更した。該処理コードの物性、解弛後のヤーン特性、ゴム中での劣化試験結果も表-3に示す。

表 - 1

	A	B	C	D
ポリマー温度(℃)	320	320	305	310
単孔吐出率(g/min)	1.89	1.83	1.82	2.32
ノズルホール数(個)	380	500	380	190
ノズル-クエンタ距離(cm)	30	30	28	30
クエンタ風温度(℃)	50	60	20	20
クエンタ風速(m/sec)	50	40	40	40
紡糸速度(m/min)	2500	2000	2500	700
固化点強度(dyne/cm)	3.45×10 ⁷	2.52×10 ⁷	3.26×10 ⁷	1.3×10 ⁶
紡出糸平均複屈折	0.035	0.025	0.033	0.002
一段目延伸温度(℃)	80	83	82	95
一段目延伸倍率(倍)	1.72	1.90	1.73	3.96
二段目延伸温度(℃)	160	160	160	160
二段目延伸倍率(倍)	1.30	1.30	1.3	1.25
三段目延伸温度(℃)	240	230	210	220
三段目延伸倍率(倍)	1.15	1.20	1.1	1.15
延伸糸平均複屈折	0.193	0.200	0.180	0.193
ヤーンゲニール(d)	1003	1005	999	999
ヤーン強度(Kg)	8.6	8.9	8.1	9.0
ヤーン強度(g/d)	8.6	8.9	8.1	9.0
4.5g/d荷重時伸度(%)	5.0	5.2	5.1	5.2
ヤーン切断伸度(%)	11.5	12.1	11.0	13.2
ヤーン極限粘度	0.88	0.88	0.90	0.88

表 - 2

<u>R F 樹脂液</u>	
水	332.4 重量部
苛性ソーダ	1.3
レゾルシン	16.6
ホルムアルデヒド(37%)	14.7
小 計	365.0 前熟成 25℃, 6時間
<u>R F L</u>	
R F 樹脂液	365.0
VPラテックス(41%)	195.0
SBRラテックス(40%)	50.0
小 計	610.0
<u>Vulcabond E + RFL</u>	
RFL	610.0
Vulcabond E	183.0
合 計	793.0 熟成 24時間

表 - 3

処 理 コー ド 番 号	1	2	3比較例	4比較例	5	6	7	8比較例	9比較例	10比較例	11比較例	12比較例
ヤーン(表-1と同じ)	A	A	A	A	B	B	C	C	D	D	D	D
生コード特性												
強 力 (Kg)	15.4	同	同	同	15.6	同	14.8	同	15.8	同	同	同
4.5Kg荷重時伸度 (%)	6.6				6.4		6.5		6.8			
切断伸度 (%)	17.6	左	左	左	17.4	左	16.4	左	17.5	左	左	左
熱収縮率 150℃ (%)	9.3				8.7		9.0		10.9			
ディップ条件												
乾燥温度 (℃)	150	150	150		150	150	150	150	150	150	150	
乾燥時間 (sec)	60	60	60		60	60	60	60	60	60	60	
熱処理温度 (℃)	200	220	240		210	220	220	240	200	240	240	
熱処理時間 (sec)	120	120	120		120	120	120	120	120	120	120	
ストレッチ率 (%)	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
ディップコード特性												
強 力 (Kg)	14.9	14.7	14.0		15.0	14.2	14.2	13.5	15.4	15.2	14.9	
4.5Kg荷重時伸度 (%)	4.3	4.2	4.3		4.1	4.0	4.2	4.2	4.2	4.3	4.3	
切断伸度 (%)	15.6	14.9	13.5		13.9	13.0	13.5	12.6	16.2	16.1	15.5	
熱収縮率 150℃ (%)	6.2	5.2	4.4		5.5	4.6	5.2	4.5	10.2	8.0	6.1	
H接着力 (Kg/cm)	9.8	11.2	12.5		9.4	10.9	11.1	12.1	8.9	11.5	12.3	
解部後機械特性												
強 力 (Kg)	7.8	7.5	7.3	8.3	7.9	7.7	7.3	6.1	8.0	7.9	7.6	8.5
4.5Kg荷重時伸度 (%)	5.4	5.4	5.7	5.3	5.3	5.2	5.3	5.4	5.3	5.5	5.7	5.2
切断伸度 (%)	9.2	8.9	8.5	9.8	9.0	8.5	8.5	7.9	10.1	9.8	9.4	11.8
熱収縮率 150℃ (%)	4.4	3.8	3.3	8.9	4.5	4.1	4.0	3.4	6.1	5.3	4.3	10.3
密 度 (g/cm ³)	1.390	1.394	1.403	1.387	1.391	1.393	1.395	1.405	1.389	1.395	1.405	1.385
*T _α (℃)	150	148	145	150	151	150	149	145	160	158	154	160
170℃ゴム中での劣化後強力保持率												
1時間後 (%)	95	91	87	95	95	93	89	75	95	93	88	94
3時間後 (%)	79	71	35	78	78	70	56	25	80	69	37	80

*T_α は 110 Hz で測定した力学損失正接 (tan δ) の値分布の非晶吸収ピーク温度

表-3で明らかな如く、ディップ温度が220℃を越えると、A、B、CのPOYを延伸したポリエステル繊維であれ、無配向に近い未延伸糸Dを延伸したポリエステル繊維であれ、非晶分子鎖の運動性が増大し、著しくゴム中での化学安定性が低下していることが認められる。

また、ヤーンAおよびヤーンBは本発明者らが特開昭58-98419号公報で開示した高温クエンチによる、一本のフィラメントの内外層での分子鎖配向分布を減ずる方法で製糸したヤーンであり、該技術を利用しないヤーンCに比し、低温でディップする本発明の効果が一層顕著であることが認められる。

さらに、無配向に近い非晶未延伸糸を延伸したヤーンDは、他のヤーンと同様220℃以下の熱処理温度でディップ処理した場合にゴム中での化学安定性は向上するが同時に熱収縮率が高くなり、ゴムコンポジットの成形時に処理コードの収縮がコンポジット自身の収縮を惹起するのでゴム補強用材料としては受け入れられない。

表-3に示す各サンプルの解熱ヤーンの4.5g/10cm²時中間伸度と150℃の熱収縮率の関係を本発明の特許請求範囲と比較したのが第5図である。この図より明らかな如く無配向に近い未延伸糸を延伸した繊維Dを本特許の如く低い温度でディップすると(9および10)熱収縮率が高くなりゴム補強用繊維として不適当である。もちろん高温ディップを行った場合(11)は熱収縮率は問題がないが、ゴム中での化学安定性が顕著に低下する。POYを延伸した繊維であっても高温ディップを施すと(3, 8)本発明の特許請求範囲を外れて低収縮となり、ゴム中での化学安定性は極度に悪化する。

実施例2

実施例1のヤーンAおよびヤーンDを、実施例1と同様に捻数49×49(回/10cm)の汉糸となし、乳化剤としてジドデシルスルホサクシネートナトリウム塩を0.2重量部加え、グリセリンとエビクロールヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂(長瀬産業製、ダイナコールEX313)の2重量部水

分液を第一処理液(一浴)とし、第二処理液(二浴)としてRFL液(これはレゾルシン5.7重量部と3.7多ホルマリン水溶液6.3重量部と1.0多苛性ソーダ水溶液3重量部とを水185.7重量部に加え25℃で6時間熟成後にニッポール2518FS(日本ゼオン社製 プタジエン-スチレン-ビニルピリジン共重合ラテックス、固形分41%)175.7重量部および水23.6重量部を加えたもの)を用いて、表-4に示す条件でディップ処理を行った。ディップコード特性、解熱後繊維特性および170℃ゴム中での劣化後強力保持率を表-4に示す。

表 - 4

処理コード番号	13	14	15	16(比較例)	17(比較例)	18(比較例)
ヤーン(表1と同じ)	A	A	A	D	D	D
ディップ条件						
一浴乾燥温度 (°C)	130	130	130	130	130	130
一浴乾燥時間 (sec)	50	50	50	50	50	50
一浴熱処理温度 (°C)	220	220	220	240	240	240
一浴熱処理時間 (sec)	50	50	50	50	50	50
一浴ストレッチ率 (%)	6.0	3.0	0	6.0	3.0	0
二浴乾燥温度 (°C)	130	130	130	130	130	130
二浴乾燥時間 (sec)	50	50	50	50	50	50
二浴熱処理温度 (°C)	220	220	220	240	240	240
二浴熱処理時間 (sec)	50	50	50	50	50	50
二浴ストレッチ率 (%)	0	0	0	0	0	0
ディップコード特性						
強 力 (Kg)	14.5	14.4	14.2	14.4	14.3	14.0
4.5Kg 荷重時伸度 (%)	4.0	4.5	5.4	4.1	4.6	5.6
切断伸度 (%)	14.2	14.4	16.1	13.8	13.9	15.1
熱収縮率 (%)	5.3	4.8	3.8	6.2	5.7	4.8
H 接着力 (Kg/cm)	12.3	12.5	12.6	12.3	12.4	12.0
解熱後線維特性						
強 力 (Kg)	7.8	7.7	7.5	7.7	7.6	7.6
4.5 Kg 荷重時伸度 (%)	4.8	5.5	6.8	4.9	5.7	6.9
切断伸度 (%)	8.7	8.8	9.9	9.0	9.2	10.0
熱収縮率 (%)	4.3	3.8	3.3	5.0	4.4	3.7
密 度 (g/cm ³)	1.391	1.393	1.392	1.406	1.407	1.405
T _α (°C)	148	148	148	155	155	154
170°C ゴム中での劣化後強力保持率						
1 時間後 (%)	92	90	86	88	87	85
3 時間後 (%)	71	70	65	36	36	34

表-4で明らかなように本発明のポリエステル処理コードは従来方法として示す比較例に比し、改良された熱収縮率とモジュラスの関係を有しながら、ゴム中での化学安定性が顕著に改善されていることが認められる。又、ディップ時のストレッチ率は高い方が化学安定性が良好な方向であるが、あまり大きな効果は認められない。熱処理時間についても同様に顕著ではなく、これらの事実からディップ熱処理の3条件である温度、時間、強力のうち非晶分子鎖の運動性についてはゴム中での化学安定性に支配的な因子はディップ熱処理温度だけであることを示している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の処理コードの解熱ヤーンの応力-歪曲線の1例を示したものである。

第2図は本発明の処理コードの解熱ヤーンの間伸度と150°Cにおける熱収縮率SHDの関係を示したものである。

第3図はディップ熱処理温度と110 Hz で測定した力学損失正接(tan δ)の温度分布に現われる非

晶吸収ピーク温度(T_α)との関係を示したものである。

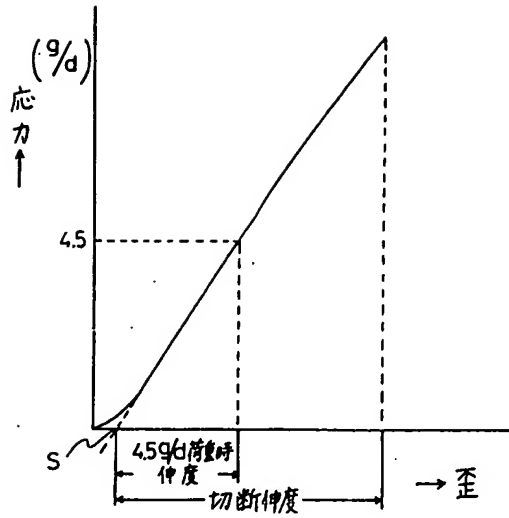
第4図はディップ熱処理温度と170°Cで3時間ゴム中で劣化させたポリエステル処理コードの残存強力との関係を示したものである。

第5図は実施例の各サンプルの解熱ヤーンが示す中間伸度と150°Cにおける熱収縮率SHDとの関係を示し、本発明の範囲と比較したものである。

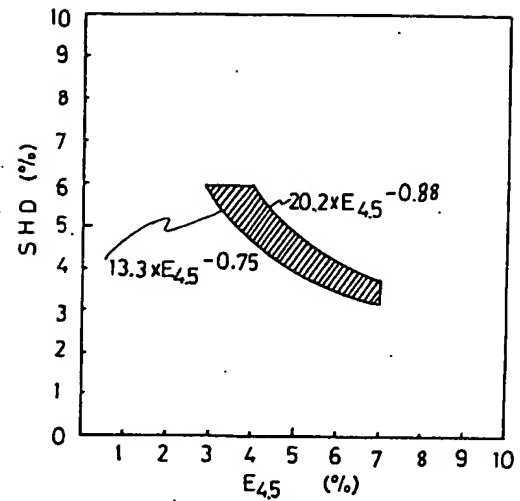
S.....応力-歪曲線の出発点

特許出願人 東洋紡ベッコード株式会社

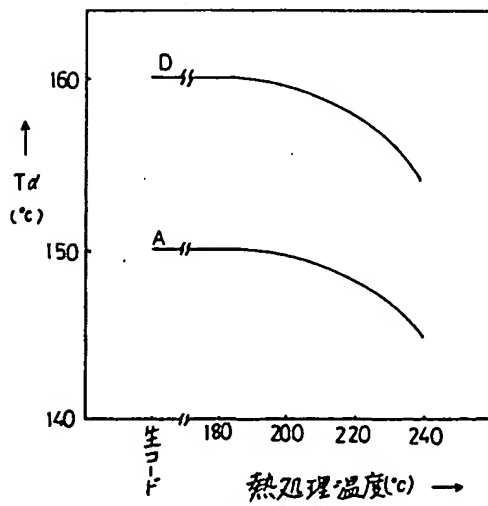
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

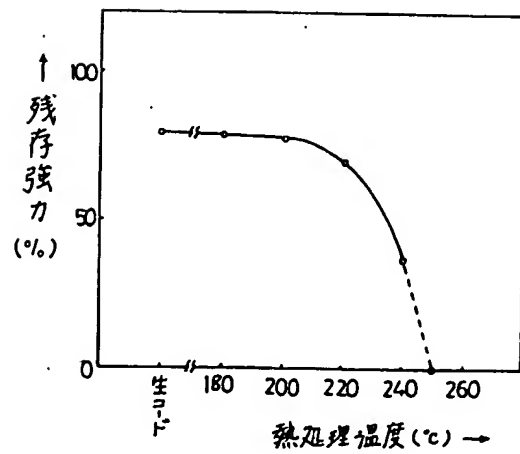


図 5

